

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-169713

(43)Date of publication of application : 02.07.1996

(51)Int.Cl.

C01F 17/00

C04B 35/50

C25B 9/00

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 06-311722

(71)Applicant : SANTOKU KINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 15.12.1994

(72)Inventor : FUJII NAOKI

(54) CERIUM BASED SINTERABLE MULTIPLE OXIDE, CERIUM BASED MULTIPLE OXIDE SINTERED COMPACT AND ITS PRODUCTION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To suppress gas diffusion and to improve the degree of sintering at low temp., workability, moldability and sintered density by burning and sintering precipitate of a multiple salt containing Ce ion and specified metallic ion.

CONSTITUTION: The soln. containing 50-99.9mol.% Ce ion and 1-50mol.% rare earth element ion other than Ce, and Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Hf, Nb, Ta ions or these mixture and having 30-500g/l concn. expressed in terms of metallic oxide, aq. NH₃ soln., aq. (NH₄)₂CO₃ soln., aq. NH₄HCO₃ soln., aq. oxalic acid soln. or these mixture are mixed in the wt. ratio of 1:(1-10) to obtain a multiple precipitate. The precipitate is dried and burned at 700-1200° C, then sintered at 1250-1600° C to obtain a sinterable multiple oxide containing 50-99.9mol.% Ce₂O₃ and 1-50mol.% rare earth metal oxide except the Ce, MgO, SrO, BaO, ZrO₂, HfO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ or these mixture and having ≥95% relative density.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 1 6 9 7 1 3

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 7 月 2 日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|------|-----------|-----|--------|
| C01F 17/00 | | B 9439-4G | | |
| C04B 35/50 | | | | |
| C25B 9/00 | 304 | | | |
| H01M 8/02 | | K 9444-4K | | |
| 8/12 | | 9444-4K | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 3 1 1 7 2 2

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 12 月 15 日

(71) 出願人 0 0 0 1 7 6 6 6 0

三徳金属工業株式会社

兵庫県神戸市東灘区深江北町 4 丁目 1 4 番
3 4 号

(72) 発明者 藤井 直樹

神戸市東灘区深江北町 4 丁目 1 4 番 3 4 号
三徳金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 酒井 一 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 セリウム系焼結性複合酸化物、セリウム系複合酸化物焼結体及びその製造法

(57) 【要約】

【構成】 酸化セリウム 50～99.9 モル% を含むセリウム系複合酸化物において、1250～1600℃ で焼結した際の焼結体の相対密度が 95% 以上を示すセリウム系含有焼結性複合酸化物、1250～1600℃ で焼結したその焼結体、並びに金属酸化物換算濃度 30～500 g/リットルに調整した、各原料金属イオン含有溶液から複合塩沈澱物を得、この複合塩沈澱物を 700～1200℃ で焼成した後、1250～1600℃ で焼結する前記焼結体の製造法。

【効果】 前記複合酸化物は、低焼結性、加工性に優れ、固体電解質の電解質部材原料等として有用である。前記焼結体は、安価で加工が容易であり、焼結密度が高く、電解質とした場合、ガスの拡散が抑制され、電気的特性に優れる。前記製造法では、前記焼結体を、再現性良く、容易に得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化セリウム 50～99.9 モル%を含み、更にセリウム以外の希土類金属酸化物の 1 種以上、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル又はこれらの混合物 0.1～50 モル%を含むセリウム系複合酸化物において、1250～1600℃で焼結した際の焼結体の相対密度が 95%以上を示すことを特徴とするセリウム系含有焼結性複合酸化物。

【請求項 2】 酸化セリウム 50～99.9 モル%を含み、更にセリウム以外の希土類金属酸化物の 1 種以上、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル又はこれらの混合物 0.1～50 モル%を含むセリウム系複合酸化物を 1250～1600℃で焼結した、相対密度 95%以上であるセリウム系複合酸化物焼結体。

【請求項 3】 セリウムイオンをモル比で 50～99.9 モル%と、セリウム以外の希土類金属イオンの 1 種以上、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、ジルコニウムイオン、ハフニウムイオン、ニオブイオン、タンタルイオン又はこれらの混合物 0.1～50 モル%とを含む溶液を調製し、該溶液の濃度を含有される金属酸化物換算で 30～500 g/リットルに調整した後、アンモニア水溶液、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸水素アンモニウム水溶液、シュウ酸水溶液又はこれらの混合物と混合して複合塩沈澱物を得、得られた複合塩沈澱物を 700～1200℃で焼成した後、1250～1600℃で焼結することを特徴とする請求項 2 記載のセリウム系複合酸化物焼結体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低温での焼結性に優れ、固体電解質型燃料電池 (SOFC)、高温水蒸気電解装置等の電解質部材の原料として利用可能なセリウム系焼結性複合酸化物、該酸化物を焼結した焼結体及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、セリウム系複合酸化物は、粉末の酸化セリウムを主成分とし、粉末化した他の成分の酸化物、炭酸塩、水酸化物等の塩を粉砕し、混合した後焼成する方法等により作製されている。このような複合酸化物は、SOFC、高温水蒸気電解装置等の電解質部材の原料等に使用されており、焼結後の高密度化、並びに加工時のガス拡散をなるべく抑制できる物性を備えていることが望まれている。

【0003】 しかしながら、従来の製造法により製造されたセリウム系複合酸化物は、低温での焼結性が悪く、

1650℃以上での焼結を行わなければ 95%以上の相対密度が得られないのが実状である。このような高温での焼結を行った場合、得られる焼結体は、加工性が悪く、加工時のガス拡散を抑制することが困難であり、更にはコスト的にも高くなるという問題がある。

【0004】 更に従来のセリウム系複合酸化物を焼結して、成形体を製造する場合には、成形助剤としての水等を必ず加える必要があり、製造工程が煩雑化すると共に、これらの添加物の添加により、得られる焼結体の物性低下等が生じる場合がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の目的は、低温において優れた焼結性を有し、加工性、成形性に優れたセリウム系焼結性複合酸化物を提供することにある。本発明の他の目的は、加工性が容易であり、加工時のガス拡散が抑制でき、しかも安価であるセリウム系複合酸化物焼結体を提供することにある。本発明の別の目的は、前記焼結体を、再現性良く、容易に、しかも安価に調製することが可能であり、工業的な方法としても有効なセリウム系複合酸化物焼結体の製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、酸化セリウム 50～99.9 モル%を含み、更にセリウム以外の希土類金属酸化物の 1 種以上、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル又はこれらの混合物 0.1～50 モル%を含むセリウム系複合酸化物において、1250～1600℃で焼結した際の焼結体の相対密度が 95%以上を示すことを特徴とするセリウム系含有焼結性複合酸化物（以下複合酸化物 A と称す）が提供される。また本発明によれば、前記複合酸化物 A を 1250～1600℃で焼結した、相対密度 95%以上であるセリウム系複合酸化物焼結体が提供される。更に本発明によれば、セリウムイオンをモル比で 50～99.9 モル%と、セリウム以外の希土類金属イオンの 1 種以上、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、ジルコニウムイオン、ハフニウムイオン、ニオブイオン、タンタルイオン又はこれらの混合物 0.1～50 モル%とを含む溶液を調製し、該溶液の濃度を含有される金属酸化物換算で 30～500 g/リットルに調整した後、アンモニア水溶液、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸水素アンモニウム水溶液、シュウ酸水溶液又はこれらの混合物と混合して複合塩沈澱物を得、得られた複合塩沈澱物を 700～1200℃で焼成した後、1250～1600℃で焼結することを特徴とする前記セリウム系複合酸化物焼結体の製造法が提供される。

【0007】 以下本発明を更に詳細に説明する。本発明の複合酸化物 A は、酸化セリウムを主成分とし、後述す

る特定の金属酸化物を含み、1250～1600℃で焼結した際の焼結体の相対密度が95%以上を示す。この際焼結体の相対密度とは、相対密度(%)=(見掛け密度/理論密度)×100で算出した値である。ここで理論密度とは、測定する焼結前の複合酸化物の格子定数を、塩化ナトリウムを内部標準として(200)面の回折を基準にして、試料(複合酸化物の焼結体)の回折角を補正して求め、その値から算出した値である。また見掛け密度は、試料の質量と体積とから求めた値である。

【0008】本発明の複合酸化物Aは、酸化セリウム50～99.9モル%を含む。酸化セリウムの含有量が50モル%未満の場合には、焼結性が悪く、1250℃以上で焼結した場合、焼結体の相対密度が95%以上にならない。

【0009】本発明の複合酸化物Aは、前記酸化セリウムの他に、セリウム以外の希土類金属酸化物の1種以上、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル又はこれらの混合物を0.1～50モル%含む。前記希土類金属酸化物としては、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジム、酸化ネオジム、酸化サマリウム、酸化ガドリニウム等を挙げることができる。これらの成分は、公知のセリウム系複合酸化物の有効成分として知られた成分である。またこれらの金属酸化物の他に、前述の焼結後の相対密度が95%以上を示すものであれば、例えば製造時の原料等に起因する不可避免的に混入される成分等が含まれていても良い。

【0010】本発明の複合酸化物Aの形状は、粒状又は粉状が好ましく、平均粒径0.1～3μm、比表面積5～20m²/g、タップ密度1.0～1.6g/cm³の範囲であるのが望ましい。

【0011】前記複合酸化物Aの製造法は、まずセリウムイオンをモル比で50～99.9モル%と、セリウム以外の希土類金属イオンの1種以上、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン、ジルコニウムイオン、ハフニウムイオン、ニオブイオン、タンタルイオン又はこれらの混合物0.1～50モル%とを含む溶液を調製する。前記セリウム以外の希土類金属イオンとしては、イットリウムイオン、ランタンイオン、プラセオジムイオン、ネオジムイオン、サマリウムイオン、ガドリニウムイオン等を挙げることができる。これらのイオンを含む溶液を調製するには、各イオンを硝酸水溶液等として混合する方法等により得ることができる。

【0012】次に得られた溶液の濃度を、含有される金属酸化物換算で30～500g/リットル、好ましくは300～500g/リットルに調整する。この溶液の濃度が金属酸化物換算で500g/リットルを超える場合には、晶出が生じ、均一溶液とならず、また30g/リ

ットル未満の場合には沈澱物の結晶が成長し、次工程の反応に悪影響を与える。

【0013】次いで濃度調整した溶液を、アンモニア水溶液、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸水素アンモニウム水溶液、シュウ酸水溶液又はこれらの混合物と混合して複合塩沈澱物を得る。この際、濃度調整した溶液に混合するこれら溶液の濃度は、アンモニア水溶液の場合、好ましくは1～2N、特に好ましくは1～1.5N、炭酸アンモニウム水溶液又は炭酸水素アンモニウム水溶液の場合、好ましくは50～200g/リットル、特に好ましくは100～150g/リットル、シュウ酸水溶液の場合、50～100g/リットル、特に好ましくは50～60g/リットルの範囲である。また前記濃度調整された溶液と、アンモニア水溶液、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸水素アンモニウム水溶液、シュウ酸水溶液又はこれらの混合物との混合割合は、重量比で1:1～1:10が好ましい。この際得られる複合塩沈澱物としては、例えば複合水酸化物、複合炭酸塩等を挙げることができる。

【0014】次に得られた複合塩沈澱物を、好ましくは乾燥後、700～1200℃、好ましくは750～1000℃において、1～10時間焼成することにより所望の低温焼結性に優れる複合酸化物Aを得ることができる。この際焼結温度が700～1200℃の範囲外では、前記所望の相対密度を示す複合酸化物Aを得ることはできない。

【0015】本発明のセリウム系複合酸化物焼結体は、前記複合酸化物Aを焼結温度1250～1600℃で焼結した、相対密度95%以上の焼結体である。

【0016】本発明の前記焼結体の製造法では、前述の複合酸化物Aを調製した後、焼結温度1250～1600℃で、好ましくは1～20時間焼結する。好ましくは、得られた複合酸化物Aを、自動乳鉢等により、好ましくは平均粒径0.1～3μm程度に粉碎し、公知の成形器等を用いて所望の形状に成形した後、電気炉等を用いて焼結する方法等より行うことができる。この際成形工程においては、従来のセリウム系複合酸化物のように、水等の成形助剤を使用せずに容易に成形することができる。また成形前の粉碎加工も従来のものより容易に行うことができる。

【0017】

【発明の効果】本発明の複合酸化物Aは、1250～1600℃で焼結した場合、95%以上の相対密度を示すので、低温焼結性、加工性に優れ、固体電解質の電解質部材原料等として有用である。また本発明の焼結体は、前記複合酸化物Aを原料とするので、従来のセリウム系複合酸化物の焼結体に比較して加工が容易であり、焼結密度が高いため電解質として用いた場合、ガスの拡散が抑制され、電気的特性に優れており、しかも安価である。更に本発明の製造法では、このような焼結体を、再

現性良く、しかも安価で容易に得ることができ、工業的にも有効な方法である。

【0018】

【実施例】以下実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0019】

【実施例1】硝酸セリウム水溶液（三徳金属工業株式会社製：酸化セリウムとして500g／リットル含有）と、硝酸サマリウム水溶液（三徳金属工業株式会社製：酸化サマリウムとして250g／リットル含有）とを、酸化物換算で、 $\text{CeO}_2 : \text{SmO}_{1.5} = 80 : 20$ （モル比）となるように混合し、総重量500gの溶液を調製した。ここで $\text{SmO}_{1.5}$ は下記式化1と同意である。

【0020】

【化1】



【0021】次いで得られた溶液に、別に調製した160g／リットル炭酸アンモニウム水溶液3リットルを混合、反応させて、複合塩沈澱物を得た。得られた沈澱物は熟性させず、速やかに濾過し、150℃で20時間乾燥させた後、900℃で3時間焼成した。得られた焼成物を自動乳鉢で粉碎して平均粒径1.37μmの複合酸化物を得た。この粉碎には15分間を要した。

【0022】得られた複合酸化物2.5gを、直方体錠剤成形器（東洋油圧機械社製：2.5cm×0.5cm）と、加圧機（島津製作所社製）を用いて成形した。次いでアルミナボード（日本化学陶業社製、商品名「SSA-Aアルミナ」純度99.5%）に同一組成の複合酸化物を数砂として敷きつめ、その上に前記成形した複合酸化物を載置し、電気炉を用いて昇温速度10℃／分の条件で、表1に示す焼結温度まで昇温し、大気中で10時間、その温度で焼結した。その後降温速度10℃／分の条件で室温まで冷却して焼結体を得た。得られた焼結体は、各面が平行になるように耐水研磨紙（80番、180番、320番、600番、1000番、1500番）を用いて順次研磨した。次に研磨後の焼結体をノギスを用いて外径を計測すると共に、重量を電子天秤（精度：0.1mg）で秤量し、見掛け密度を測定した。各温度における焼結体の見掛け密度と相対密度とを表1に示す。尚、理論密度は得られた焼結体を粉碎し、粉末X線回折パターンを求めて、格子定数より計算した。

【0023】

【実施例2】硝酸セリウム水溶液（三徳金属工業株式会社製：酸化セリウムとして500g／リットル含有）と、硝酸サマリウム水溶液（三徳金属工業株式会社製：酸化サマリウムとして250g／リットル含有）と、更に硝酸カルシウム溶液（炭酸カルシウム（和光純薬工業社製）を硝酸に溶解し、濃度を酸化カルシウムとして400g／リットルに調整）とを、酸化物換算で、 $\text{CeO}_2 : \text{SmO}_{1.5} : \text{CaO} = 85 : 10 : 5$ （モル比）となるように混合し、総重量500gの溶液を調製した。以下実施例1と同様に複合酸化物を得、焼結温度を1500℃とした以外は実施例1と同様に焼結体を調製し、見掛け密度、理論密度、相対密度を測定した。結果を表1に示す。

【0024】

【実施例3】硝酸セリウム水溶液（三徳金属工業株式会社製：酸化セリウムとして500g／リットル含有）と、硝酸サマリウム水溶液（三徳金属工業株式会社製：酸化サマリウムとして250g／リットル含有）と、更に硝酸ストロンチウム溶液（硝酸ストロンチウム（和光純薬工業社製）を水に溶解し、濃度を酸化ストロンチウムとして400g／リットルに調整）とを、酸化物換算で、 $\text{CeO}_2 : \text{SmO}_{1.5} : \text{SrO} = 85 : 10 : 5$ （モル比）となるように混合し、総重量500gの溶液を調製した。以下実施例1と同様に複合酸化物を得、焼結温度を1500℃とした以外は実施例1と同様に焼結体を調製し、見掛け密度、理論密度、相対密度を測定した。結果を表1に示す。

【0025】

【実施例4】硝酸セリウム水溶液（三徳金属工業株式会社製：酸化セリウムとして500g／リットル含有）と、硝酸サマリウム水溶液（三徳金属工業株式会社製：酸化サマリウムとして250g／リットル含有）と、更に硝酸バリウム溶液（硝酸バリウム（和光純薬工業社製）を水に溶解し、濃度を酸化バリウムとして50g／リットルに調整）とを、酸化物換算で、 $\text{CeO}_2 : \text{SmO}_{1.5} : \text{BaO} = 85 : 10 : 5$ （モル比）となるように混合し、総重量500gの溶液を調製した。以下実施例1と同様に複合酸化物を得、焼結温度を1500℃とした以外は実施例1と同様に焼結体を調製し、見掛け密度、理論密度、相対密度を測定した。結果を表1に示す。

【0026】

【比較例1】粒状の酸化セリウム及び酸化サマリウムを、 $\text{CeO}_2 : \text{SmO}_{1.5} = 80 : 20$ （モル比）の配合割合で、総重量が50gとなるように、それぞれ電子天秤で秤量し、自動乳鉢（日陶科学社製）で30分間粉碎混合した。続いてアルミナるつぼに移し、電気炉を用いて昇温速度10℃／分で1350℃まで昇温し、大気中で10時間仮焼した後、降温速度10℃／分で室温まで冷却した。次いで自動乳鉢で実施例1と同様に粉碎して平均粒径1.79μmの複合酸化物を得た。この粉碎には実施例1の2倍の時間（30分）を要した。得られた複合酸化物1.9gに、成形助剤として水約20μlを加え、メノウ乳鉢で15分間混合した。

【0027】これを直方体錠剤成形器（東洋油圧機械社製：2.5cm×0.5cm）と、加圧機（島津製作所社製）を用いて成形した。次いでアルミナボード（日本

化学陶業社製、商品名「SSA-Aアルミナ」純度99.5%)に同一組成の複合酸化物を敷砂として敷きつめ、その上に前記成形した複合酸化物を載置し、電気炉を用いて昇温速度10℃/分の条件で、表1に示す焼結温度まで昇温し、大気中で10時間その温度で焼結した。その後降温速度10℃/分の条件で室温まで冷却して焼結体を得た。尚、成形助剤を入れない場合には焼結性が上がらなかった。得られた焼結体は、実施例1と同様に処理した後、見掛け密度、理論密度、相対密度を測定した。結果を表1に示す。

【0028】

【比較例2】粒状の酸化セリウム、酸化サマリウム及び炭酸カルシウムを $\text{CeO}_2 : \text{SmO}_{1.5} : \text{CaO} = 85 : 10 : 5$ (モル比)の配合割合で、総重量が50gとなるように、それぞれ電子天秤で秤量した後、比較例1と同様に複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物を1650℃で焼結した以外は、比較例1と同様に処理し、見掛け密度、理論密度、相対密度を測定した。結果を表1に示す。

【0029】

| | CeO_2 (モル) | $\text{SmO}_{1.5}$ (モル) | MO (モル) | 理論密度 (g/cm ³) | 焼結温度 (℃) | 見掛け密度 (g/cm ³) | 相対密度 (%) |
|------|------------------------|----------------------------|---------------|------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
| 実施例1 | 0.80 | 0.20 | — | 7.133 | 1650 | 6.952 | 97.5 |
| | | | | | 1450 | 7.035 | 98.6 |
| | | | | | 1250 | 6.973 | 97.8 |
| | | | | | 1150 | 6.395 | 89.7 |
| | | | | | 1050 | 5.256 | 73.7 |
| 実施例2 | 0.85 | 0.10 | 0.05 (CaO) | 6.961 | 1500 | 6.627 | 95.2 |
| 実施例3 | 0.85 | 0.10 | 0.05 (SrO) | 6.982 | 1500 | 6.793 | 97.3 |
| 実施例4 | 0.85 | 0.10 | 0.05 (BaO) | 7.132 | 1500 | 6.875 | 96.4 |
| 比較例1 | 0.80 | 0.20 | — | 7.133 | 1650 | 6.721 | 94.2 |
| | | | | | 1500 | 6.211 | 87.1 |
| | | | | | 1450 | 6.047 | 84.8 |
| | | | | | 1350 | 5.164 | 72.4 |
| 比較例2 | 0.85 | 0.10 | 0.05 (CaO) | 6.961 | 1650 | 6.924 | 85.1 |
| 比較例3 | 0.85 | 0.10 | 0.05 (SrO) | 6.982 | 1600 | 6.088 | 87.2 |
| 比較例4 | 0.85 | 0.10 | 0.05 (BaO) | 7.132 | 1600 | 6.012 | 84.3 |

【手続補正書】

【提出日】平成6年12月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】従来、セリウム系複合酸化物は、粉末の酸化セリウムを主成分とし、粉末化した他の成分の酸化物、炭酸塩、水酸化物等の塩を粉碎し、混合した後焼成

【比較例3】粒状の酸化セリウム、酸化サマリウム及び炭酸ストロンチウムを、 $\text{CeO}_2 : \text{SmO}_{1.5} : \text{SrO} = 85 : 10 : 5$ (モル比)の配合割合で、総重量が50gとなるように、それぞれ電子天秤で秤量した後、比較例1と同様に複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物を1600℃で焼結した以外は、比較例1と同様に処理し、見掛け密度、理論密度、相対密度を測定した。結果を表1に示す。

【0030】

10 【比較例4】粒状の酸化セリウム、酸化サマリウム及び炭酸バリウムを $\text{CeO}_2 : \text{SmO}_{1.5} : \text{BaO} = 85 : 10 : 5$ (モル比)の配合割合で、総重量が50gとなるように、それぞれ電子天秤で秤量した後、比較例1と同様に複合酸化物を調製した。得られた複合酸化物を1600℃で焼結した以外は、比較例1と同様に処理し、見掛け密度、理論密度、相対密度を測定した。結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

する方法等により作製されている。このような複合酸化物は、SOFC、高温水蒸気電解装置等の電解質部材の原料等に使用されており、焼結後の高密度化、並びにガス拡散をなるべく抑制できる物性等を備えていることが望まれている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】しかしながら、従来の製造法により製造されたセリウム系複合酸化物は、低温での焼結性が悪く、1650℃以上での焼結を行わなければ95%以上の相対密度が得られないのが実状である。このような高温での焼結を行った場合、得られる焼結体は、加工性が悪く、ガス拡散を抑制することが困難であり、更にはコスト的にも高くなるという問題がある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、低温において優れた焼結性を有し、加工性、成形性に優れたセリウム系焼結性複合酸化物を提供することにある。本発明の他の目的は、加工が容易であり、ガス拡散が抑制でき、しかも安価であるセリウム系複合酸化物焼結体を提供することにある。本発明の別の目的は、前記焼結体を、再現性良く、容易に、しかも安価に調製することが可能であり、工業的な方法としても有効なセリ

ウム系複合酸化物焼結体の製造法を提供することにある。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】

【比較例1】粉状の酸化セリウム及び酸化サマリウムを、 $\text{CeO}_2 : \text{SmO}_{1.4} = 80 : 20$ (モル比) の配合割合で、総重量が50gとなるように、それぞれ電子天秤で秤量し、自動乳鉢 (日陶科学社製) で30分間粉碎混合した。続いてアルミナるつぼに移し、電気炉を用いて昇温速度10℃/分で1350℃まで昇温し、大気中で10時間仮焼した後、降温速度10℃/分で室温まで冷却した。次いで自動乳鉢で実施例1と同様に粉碎して平均粒径1.79 μm の複合酸化物を得た。この粉碎には実施例1の2倍の時間 (30分) を要した。得られた複合酸化物1.9gに、成形助剤として水約20 ml を加え、メノウ乳鉢で15分間混合した。